

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09105708 A**

(43) Date of publication of application: **22.04.97**

(51) Int. Cl

**G01N 1/00**  
**G01N 1/10**  
**G01N 1/28**  
**G01N 33/52**

(21) Application number: **08175657**

(22) Date of filing: **14.06.96**

(30) Priority: **09.08.95 JP 07225699**

(71) Applicant: **KDK CORP**

(72) Inventor: **OKUBO AKIO**  
**FUKUOKA TAKAO**

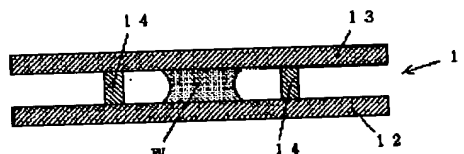
**(54) LIQUID HOLDER AND MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a simple liquid holder by which liquid to be analyzed can easily held even when collected quantity of the liquid is small and determination precision sufficient for the analysis is obtained.

**SOLUTION:** The liquid holder is provided with two transparent plate base members 12, 13, which are arranged oppositely to each other and made of an organic polymer, and a spacer 14, which is arranged between the two base members 12, 13 so as to fix mutual interval between the base members 12, 13. The surface of at least one base member includes the first area, in which a relatively small contact angle  $\alpha$  is made between the base member surface and a liquid surface when a liquid adheres, and the second area, in which a relatively large contact angle  $\beta$  is made between the base member surface and the liquid surface when the same liquid adheres.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-105708

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
G 0 1 N	1/00	1 0 1		G 0 1 N	1/00	1 0 1 H
	1/10				1/10	K
						J
	1/28				33/52	B
	33/52				1/28	U

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-175657

(22) 出願日 平成8年(1996)6月14日

(31) 優先権主張番号 特願平7-225699

(32) 優先日 平7(1995)8月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000141897

株式会社京都第一科学

京都府京都市南区東九条西明田町57番地

(72) 発明者 大久保 章男

京都府京都市南区東九条西明田町57番地

株式会社京都第一科学内

(72) 発明者 福岡 隆夫

京都府京都市南区東九条西明田町57番地

株式会社京都第一科学内

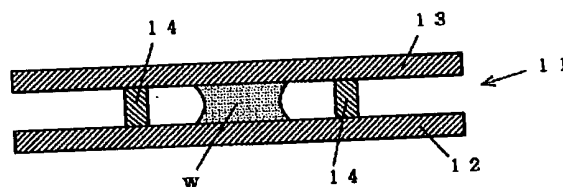
(74) 代理人 弁理士 矢野 正行

(54) 【発明の名称】 液体保持具とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 分析するために採取される液体が微量であっても容易に保持することができ、且つ分析に十分な定量精度を有する、簡易な液体保持具を提供する。

【解決手段】 表面が互いに対向するように配置された有機高分子からなる2つの透明な板状の基材12、13と、上記2つの基材12、13の間に介在し、基材12、13の互いの間隔を固定するスペーサー14とを備え、少なくとも一方の基材の表面は、液体が付着したときにその液面との間で相対的に小さい接触角 $\alpha$ をなす第一の領域と、第一の領域に隣接し、同じ液体が付着したときにその液面との間で相対的に大きい接触角 $\beta$ をなす第二の領域とを含むことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液状試料を分析するために、液体を保持することのできるものであって、

有機高分子からなる基材を備え、基材の表面は、液体が付着したときにその液面との間で相対的に小さい接触角  $\alpha$  をなす第一の領域と、第一の領域に隣接し、同じ液体が付着したときにその液面との間で相対的に大きい接触角  $\beta$  をなす第二の領域とを含むことを特徴とする液体保持具。

【請求項 2】 第一の領域に試料と反応する試薬が塗布されている請求項 1 に記載の液体保持具。

【請求項 3】 第一の領域が第二の領域で囲まれている請求項 1 に記載の液体保持具。

【請求項 4】 基材が、透明である請求項 1 に記載の液体保持具。

【請求項 5】 有機高分子が熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂及びゴムのうちから選ばれる 1 種以上である請求項 1 に記載の液体保持具。

【請求項 6】 基材の形態が、板状、ゲル状、膜状、筒状又は繊維状である請求項 1 に記載の液体保持具。

【請求項 7】  $\beta$  が  $60^\circ$  以上、 $\alpha$  と  $\beta$  との差が  $30^\circ$  以上の範囲にある請求項 1 に記載の液体保持具。

【請求項 8】 液状試料を分析するために、液体を保持することのできるものであって、表面が互いに対向するように配置された有機高分子からなる 2 つの透明な板状の基材と、上記 2 つの基材の間に介在し、基材の互いの間隔を固定するスペーサーとを備え、少なくとも一方の基材の表面は、液体が付着したときにその液面との間で相対的に小さい接触角  $\alpha$  をなす第一の領域と、第一の領域に隣接し、同じ液体が付着したときにその液面との間で相対的に大きい接触角  $\beta$  をなす第二の領域とを含むことを特徴とする液体保持具。

【請求項 9】 第一の領域に試料と反応する試薬が塗布されている請求項 8 に記載の液体保持具。

【請求項 10】 第一の領域が第二の領域で囲まれている請求項 8 に記載の液体保持具。

【請求項 11】  $\beta$  が  $60^\circ$  以上、 $\alpha$  と  $\beta$  との差が  $30^\circ$  以上の範囲にある請求項 8 に記載の液体保持具。

【請求項 12】 液状試料を分析するために、液体を保持することのできる液体保持具を製造する方法であって、下記の工程を経ることを特徴とする製造方法。

(a) 有機高分子からなる基材を用意する工程。

(b) 基材の表面に密着させるか、又は表面から離れた位置に所定パターンマスクを配置する工程。

(b) マスクを介して基材の表面に紫外線を照射する工程。

【請求項 13】 マスクは、紫外線を通過させる部分が遮断する部分で囲まれたパターンを有する請求項 12 に記

載の液体保持具の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、液体保持具とその製造方法に関する。この液体保持具は、血中及び尿中成分測定など臨床診断用具として好適に利用される。

## 【0002】

【従来の技術】 検体が血液、尿等のような液体である場合、その中の成分を分析するには、そのような液体を収容する容器もしくは保持具が必要である。容器としては、試験管などのガラス製器具が周知であり、それにピペットで定量した検液が収容される。また、保持具としては、液体が浸透可能な紙、有機高分子フィルムなどからなる試験片が知られており、この場合例えばピペットで定量的に採取した検液を試験片に浸透させて保持する。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、試験管等のガラス製器具に収容する手段は、微量の採取が困難であるし、定量精度も劣る。また、検液を試験片に浸透させて分析する場合にしても、一旦ピペットで定量するので、手数がかかるばかりか、機械で自動化しようとするとき、機械を小型化できない。それ故、この発明の目的は、分析するために採取される液体が微量であっても容易に保持することができ、且つ分析に十分な定量精度を有する、簡易な液体保持具を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、この出願の発明の液体保持具は、有機高分子からなる基材を備える。そして、基材の表面には、液体に対する接触角の互いに異なる複数の領域が存在する。第一の領域は、前記液体が付着したときにその液面との間で相対的に小さい接触角  $\alpha$  をなし、第二の領域は、第一の領域に隣接し、前記液体が付着したときにその液面との間で相対的に大きい接触角  $\beta$  をなす。

【0005】 この発明の液体保持具を製造する適切な製造方法は、液状試料を分析するために、液体を保持することのできる液体保持具を製造する方法であって、下記の工程を経ることを特徴とする。

(a) 有機高分子からなる基材を用意する工程。

(b) 基材の表面に密着させるか、又は表面から離れた位置に所定パターンマスクを配置する工程。

(b) マスクを介して基材の表面に紫外線を照射する工程。

尚、液体保持具に保持させる液体は、分析の対象となる液状試料そのものの他、試料と反応する試薬が溶かされた液体であっても良い。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 この発明の液体保持具の基材の表面には、液体に対する接触角の異なる複数の領域が互い

に隣接して存在する。このため、その液体の量が微量であれば、液体は接触角の小さい（液体に濡れる）第一の領域に付着し、接触角の大きい（液体に濡れにくい）第二の領域には付着しない。

【0007】従って、例えば第一の（接触角の小さい）領域の面積を高精度に決定し、その周囲を第二の（接触角の大きい）領域で囲めば、供給する液量の多少に関わらず、第一の領域の面積及びその液体と第一の領域とがなす接触角 $\alpha$ に応じて液体の付着量が高精度に定まる。その結果、付着した液体に試薬を所定量滴下して液体を定量することができる。なお、試薬を接触角の小さい領域に予め塗布しておいても良い。

【0008】また、基材として透明な板状のものを2つ対向して配置し、それらの間にスペーサーを介在させて間隔を固定すれば、第一の領域を底辺とし、2つの基材で囲まれるほぼ円柱状の空間に液体が保持される。この場合、一方の基材の表面にのみ接触角の互いに異なる複数の領域を設け、他方の基材の表面に試薬を塗布することができる。その結果、第一の領域の接触角を変え、2つとなく試薬を予め塗布することができる。しかも、2つの基材で検液を挟んでいるので検液が基材からこぼれ難くなるとともに、検液による感染から作業者を保護することができる。また、分析機器の汚染を防止することもできる。

【0009】上記のように、液体付着量は、領域面積だけでなく、接触角にも依存するので、各領域の接触角を制御して液体保持具を製造することも重要である。例えば、液体が水系の場合、接触角の大きい領域（疎水性領域）の接触角 $\beta$ が $60^\circ$ 以上、一方の領域の接触角とその領域に隣接する他方の接触角との差（ $\beta - \alpha$ ）が $30^\circ$ 以上の範囲が好ましい。この範囲内であれば、付着量のばらつきが小さいからである。接触角は、液体保持具を紫外線照射によって製造する場合、後述の照射条件にて制御可能である。

【0010】1つの基材表面に接触角の異なる複数の領域を存在させる手段としては、疎水性（又は親水性）の有機高分子基材の表面にマスクをして、マスクから露出した部分に親水性基（又は疎水性基）やグラフト枝を化学的に導入し、露出部分のみ親水性（又は疎水性）にする化学処理のほか、プラズマ処理、コロナ放電処理等でも良いが、上記のように紫外線を照射する方法によれば、格別の前処理や後処理を必要とせず、装置も簡易であるので、好ましい。

【0011】有機高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、熱可塑性ポリウレタン、ポリメタクリレート、ポリオキシエチレン、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、アセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサル

ファイド等の熱可塑性樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂等の熱硬化性樹脂、シリコンゴム等のゴムのうちから選ばれる1種以上が適用可能である。

【0012】基材の形態は、板状、柱状、筒状、ゲル状、膜状又は繊維状のいずれでもよく、要するに検液を保持するための接触角の小さい領域を確保できればよい。接触角の小さい領域の形状としては、通常、直径10～7mmの円形、一辺の長さが1～7mmの多角形、幅1～5mmの線形である。

【0013】上記製造方法において、紫外線の光源は、低圧水銀ランプが最適である。このランプの管壁温度が $100^\circ\text{C}$ 前後と低く、エネルギーの高い短波長の紫外線を放射するからである。照射する短波長の紫外線は、波長185nm次いで254nmのものが高いエネルギーを有するのでよい。照射条件は、通常、時間：1～120分、照射距離：0.5～8cm、照度：1～20mW/cm<sup>2</sup>程度である。

20 【0014】

#### 【実施例】

##### 一実施例1ー

基材として、ポリメタクリレート（PMMA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）及びポリカーボネート（PC）のいずれかの材質からなる厚さ0.5mmの3種類のシートを各5枚ずつと、直径2mm又は3mmの円形状の透光窓が設けられたマスクとを準備した。

【0015】基材を50%エタノール水溶液で超音波洗浄し乾燥した後、その表面上にマスクを置いて、基材からの垂直距離2cmの高さに低圧水銀ランプを固定し、紫外線を基材に10分間照射することによって、実施例の液体保持具を得た。

【0016】その後、液体保持具を水中に浸漬して静かに引き上げたところ、基材表面のうちマスクの透光窓に対応する円形状の部分にのみ水が付着しており、基材の表面に、水に対する接触角の異なる2つの領域が円形の境界線を介して隣り合って存在することが確認された。水が付着している状態の液体保持具の平面図及び正面図をそれぞれ図1（a）及び図1（b）に示す。付着した水の量をカールフィッシャー法で測定した。測定結果を表1に示す。

【0017】別途、上記2つの領域における各接触角を測定するために、50%エタノール水溶液で超音波洗浄し乾燥した上記3種類の基材を各10枚ずつ準備し、それらのうち各5枚に1.8 $\mu\text{l}$ の水を滴下して静的接触角を測定した（UV照射前）。他方、残る各5枚に上記液体保持具と同一条件で紫外線を照射した後、照射部分に同様に水を滴下して静的接触角を測定した（UV照射後）。測定結果を表1に示す。

50 【0018】

【表1】

(n = 5)

基材材質	マスク窓 径(mm)	静的接触角		水の付着量 ( $\mu$ g)
		UV照射前	UV照射後	
PMMA	3	79	31	1927.0 $\pm$ 51.1
PET	2	77	42	876.4 $\pm$ 30.8
PC	2	94	23	532.2 $\pm$ 29.4

表1にみられるように、この実施例の液体保持具によれば、サブマイクロリットルオーダーという微量の水であっても高精度に一定量の水を保持できる。また、紫外線を照射する部分の面積はもとより、接触角を制御することによっても、水の保持容量を変えることができる。さらに、いずれの基材も透明であるから、付着した水に光を吸収させて基材を透過する光量をもって吸光光度分析を行うことができる。なお、水中に浸漬する前は、2つの領域の存在を肉眼で確認することはできないが、紫外線を照射する前の基材に予め、マスクの透過窓の内周円と対応する円を線引きすれば、領域の境界が判る。

## 【0019】—実施例2—

この発明の液体保持具の第2実施例を図面とともに説明する。図2は、第2実施例の液体保持具を示す断面図である。この例では、液体保持具11は、対向するように配置された2枚の基材12、13と、基材12、13間の間隔を固定するスペーサー14とからなる。

【0020】基材12、13はいずれも厚さ1mmの透明なポリスチレン(PS)シートで、水が付着したときに90°の接触角をなす。ただし、各基材12、13の表面は、中央の直径3mmの円形領域のみ(図示省略)が水と15°の接触角をなすように親水性に改質されている。また、一方の基材13は、その円形領域内に試薬が塗布されている。

【0021】液体保持具11は、以下の手順で製造された。まず、予めPSに対する紫外線照射条件(例えば照射時間)と接触角との関係を実験で求めておいた。ポリスチレンシートを50%エタノール水溶液で超音波洗浄し乾燥した後、紫外線照射装置にセットした。シートの上方に直径3mmの円形の透光窓を有するマスクを置き、その上方に低圧水銀ランプを固定し、円形領域と水との接触角が15°となるところまで、紫外線を照射した。

【0022】別途、下記の組成の試薬溶液を調製した。  
ペルオキシダーゼ：4000ユニット  
グルコースオキシダーゼ：4000ユニット

\* 4-アミノアンチピリン：10mg

1-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム：12mg

0.1Mリン酸緩衝液(pH6)：3ml

ポリビニルピロリドン：50mg

20 【0023】紫外線照射後のシートの円形領域内に、試薬溶液を正確に1 $\mu$ l滴下し、乾燥させることによって、基材13を得た。試薬溶液が滴下されないことを除いて基材13と同様にして基材12を得た。基材12及び基材13の紫外線照射領域を対向させ、間隔が0.3mmとなるようにスペーサー14を介在させて固着することによって、液体保持具11を完成した。

30 【0024】基材12と基材13との間にグルコース水溶液を流した。すると、グルコース水溶液Wは、図2に示すように各基材の上記円形領域内にのみ付着し、円柱状の形態で保持された。1分間放置した後、波長550nmの光を基材12、13の円形領域に垂直に透過し、吸光度を測定した。3種類の濃度のグルコース水溶液について吸光度を測定した結果を表2に示す。

## 【0025】

【表2】

グルコース濃度 (mg/dl)	吸光度
	平均値 $\pm$ S. D.
100	0.102 $\pm$ 0.006
200	0.187 $\pm$ 0.009
400	0.390 $\pm$ 0.017

表2に見られるように、吸光度は濃度にほぼ比例した値となった。従って、基材12と基材13との間に保持されたグルコース水溶液の量は一定であると認められた。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の液体保持具に水を付着させた状態を示し、(a)はその平面図、(b)は正面図である。

\* 50 【図2】実施例2の液体保持具に水を付着させた状態を

(5)

8

示す断面図である。

【符号の説明】

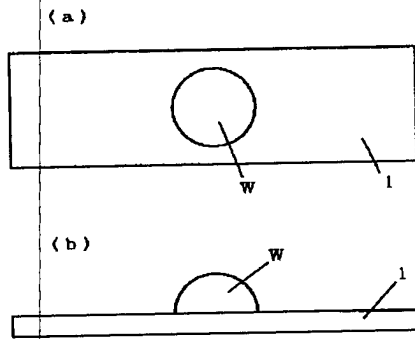
1, 11 液体保持具

\* 2, 12, 13 基材

14 スペース

\* W 水又は水溶液

【図1】



【図2】

